

551,974

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/098819 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B22F 9/24, 1/02 (74) 代理人: 田中 大輔 (TANAKA, Daisuke); 〒1130033 東京都文京区本郷 1 丁目 1 5 番 2 号 第 1 三沢ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005965
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-127636 2003 年 5 月 6 日 (06.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1038206 東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 6 番 6 号 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 戸嶋 直樹 (TOSHIMA, Naoki) [JP/JP]; 〒1750045 東京都板橋区西台 4-3-5-5 1 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 白石 幸英 (SHI-RAISHI, Yukihide) [JP/JP]; 〒7590203 山口県宇部市大字中野開作 1 9 0-1-2 0 1 Yamaguchi (JP). 金丸 真土 (KANEMARU, Masao) [JP/JP]; 〒7560884 山口県小野田市大学通 1-1-1 山口東京理科大学学生宿舎 3 0 1 号 Yamaguchi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THREE-ELEMENT METAL COLLOID HAVING THREE-LAYER CORE/SHELL STRUCTURE AND METHOD FOR PREPARING SUCH THREE-ELEMENT METAL COLLOID

(54) 発明の名称: 三層コア/シェル構造を有する三元系金属コロイド及び該三元系金属コロイドの製造方法

(57) Abstract: A three-element metal colloid is disclosed which contains metal nanoparticles which are composed of three different metal species and have a three-layer core/shell structure. A method for preparing such a three-element metal colloid is also disclosed. This metal colloid can be prepared by mixing a metal colloid containing metal nanoparticles which are composed of two kinds of metal species and have a core/shell structure with a metal colloid containing metal nanoparticles composed of a metal species which is different from the above-mentioned two metal species. A catalyst produced from the metal colloid prepared by this method exhibits extremely high catalytic activity.

(57) 要約: 本発明は、異なる三種の金属種からなり、三層コア/シェル構造を有する金属ナノ粒子を含んでなる三元系金属コロイド及びその製法に関するものである。本発明に係る金属コロイドは、2 種類の金属種からなるコア/シェル構造を有する金属ナノ粒子を含む金属コロイドと、二種類の金属種とは異なる金属種からなる金属ナノ粒子を含む金属コロイドとを混合することにより製造可能であり、この方法により製造される金属コロイドより製造される触媒は、触媒活性が極めて高い。

WO 2004/098819 A1

明 細 書

三層コア／シェル構造を有する三元系金属コロイド及び該三元系金属コロイドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コア／シェル構造を有する三元系金属コロイド及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属コロイドは、近年、触媒や光学・電気・磁気材料といった種々の分野の材料製造への応用が検討されている。ここで、金属コロイドとは、溶媒に不溶な1～100nmの金属、セラミクス等の微小粒子(ナノ粒子)が溶媒中に分散、懸濁した状態をいうが、溶媒として液体を用いたコロイド溶液が一般に知られている。そして、このナノ粒子とは、単原子ではなく、2原子、3原子或いはそれ以上の原子からなるナノオーダーの原子集団をいう。

[0003] 金属コロイドを各種材料の製造に供する際には、通常、金属コロイドを適当な支持体中含浸させて、ナノ粒子を吸着させることによる。例えば、触媒の場合においては、支持体として担体と称せられる多孔質体(炭素微粉末、アルミナ粉末等)を用い、担体に金属コロイドを吸着させて触媒を製造している。この金属コロイドを用いてナノ粒子を担持させた触媒は、原子状或いは分子状金属を担持させた一般的な触媒とは異なる反応挙動を示すものと考えられている。そして、コロイドを適用した触媒は、今後の検討によってはより優れた特性が見出されるものと期待されている。

[0004] ところで、触媒や光学・電気・磁気材料には、一種類の金属ナノ粒子を吸着させたものの他、複数種類の金属ナノ粒子を吸着させたものがある。複数種類の金属ナノ粒子を吸着させるのは、これにより吸着させた金属ナノ粒子の相乗効果を発揮させ、予定する性能をより有効に発揮させることができるからである。

[0005] そして、複数の金属ナノ粒子を吸着させる際には、異なる金属ナノ粒子が近接した状態で吸着した方が好ましいとされている。そこで、複数の金属ナノ粒子を近接して吸着するための金属コロイドについての研究が行われている。しかしながら、これまで

の研究例は、二種類の金属ナノ粒子を吸着させるための二元系金属コロイドに関するものが主である(二元系金属コロイドに関する従来技術としては、例えば、下記特許文献がある。)

特許文献1:特開2000-279818号公報

特許文献2:特開2000-279824号公報

- [0006] 限度はあると考えられるが、吸着させる金属の種類を増加させると製造される材料の特性も向上すると予測される。そこで、本発明では、三種類の金属原子を良好な配置状態で設計配置させることのできる三元系金属コロイド及びその製造方法を提供する。

発明の開示

- [0007] 本発明者等は、鋭意検討を行ない、三種類の金属粒子からなり、特定の構造を有する金属ナノ粒子よりなる金属コロイドを見出し本発明に想到した。
- [0008] 即ち、本発明は、異なる三種の金属種からなり、三層コア／シェル構造を有する金属ナノ粒子を含んでなる三元系金属コロイドである。
- [0009] 三層コア／シェル構造とは、三種類の金属粒子が一つの相で混合することなく、一の金属粒子を他の金属が覆う層構造をなす構成をいう。この三層コア／シェル構造を有するナノ粒子は、支持体に吸着させたときもそのままの構造を維持する。また、吸着後の支持体に熱処理をしてもナノ粒子は分解することなくそれを構成する金属粒子が近接した状態を維持する。従って、本発明によれば、三種類の金属をそれぞれが近接する良好な状態で吸着・固定することができ、これにより優れた特性の触媒等の各種材料を製造することができる。
- [0010] 本発明に係る金属コロイドにおいては、金属ナノ粒子が保護剤と呼ばれる化合物により保護されているのが好ましい。保護剤とは、金属コロイド中でナノ粒子の周辺に化学的又は物理的に結合、吸着する化合物であって、ナノ粒子同志の凝集を抑制し粒径分布を適性範囲に制御・安定化させるものをいう。即ち、保護剤を添加することで、細かな粒径のナノ粒子が懸濁した状態を保持し、触媒製造においては触媒粒子の粒径を小さくして有効表面積を可能な限り大きくできるようになる。この保護剤には、金属ナノ粒子と相互作用し、かつ溶媒に可溶な高分子量及び低分子量の化学種が

用いられ、具体的には、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ(アクリル酸ナトリウム)、ポリエチレングリコール、又は、これらを含む共重合体等が好ましい。

- [0011] ナノ粒子を構成する金属種としては、特に限定はないが、本発明に係る金属コロイドの用途を考慮すれば、白金、パラジウム、銀、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスmium、が好ましいものとして挙げられる。
- [0012] そして、本発明者等によれば、本発明に係る三重のコア/シェル構造を有する金属コロイドの製造方法としては、いくつかの手法が適用できる。まず、第1の方法としては、二種類の金属種からなるコア/シェル構造を有する金属ナノ粒子を含む金属コロイドと、二種類の金属種とは異なる金属種からなる金属ナノ粒子を含む金属コロイドとを混合するものである。このように単に二種類の金属コロイドを混合することで一方の金属ナノ粒子が他方の金属ナノ粒子を包囲するように配列するのは予想外の現象であるが、本発明者等の実証により確認されたことである。
- [0013] この第1の製造方法につき、その工程を詳細に説明すると、第1の溶媒に二種の金属塩を溶解して溶媒中に二種の金属イオンが分散する第1の金属塩溶液を製造し、第1の金属塩溶液中の二種の金属イオンを還元して二種の金属種からなるコア/シェル構造を有する金属ナノ粒子を含む第1のコロイド溶液を製造する工程と、第2の溶媒に前記二種の金属塩とは異なる一種の金属塩を溶解して、前記一種の金属イオンを還元してナノ粒子とすることにより第2のコロイド溶液を製造する工程と、前記第1のコロイド溶液と前記第2のコロイド溶液とを混合する工程と、からなる。
- [0014] そして、本発明に係る金属コロイドは、保護剤により保護されているものが好ましいが、この保護剤は、第1及び第2のコロイド溶液を製造する際に、金属塩と共に保護剤を添加することが好ましい。添加する保護剤は、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ(アクリル酸ナトリウム)、ポリエチレングリコール、又は、これらを含む共重合体等が好ましい。
- [0015] また、第1及び第2のコロイド溶液を製造する際の金属イオンの還元は、還元剤の添加によるものが好ましい。溶液中の貴金属塩の還元については、溶液に電極を挿入し通電することで電気化学的に還元する方法も適用できるが、還元剤の添加による方法は、均一な還元処理が可能である。また、電気化学的還元による場合、溶液

を還元するための電源、電極、及びその制御装置とコロイド溶液を製造するための装置構成が複雑になり、また、適切に還元を行うための電流・電圧条件等の設定も困難となるからである。この還元剤は、金属イオンを還元する力を有する、気体、液体、固体の無機又は有機化合物、又は、物理的エネルギーいずれのものも適用できるが、水素、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、エタノール、メタノール等のアルコール類、クエン酸、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジエチルアミノボロン、ホルムアルデヒド、光(可視光、紫外光線)、 γ 線、超音波等が具体的に適用できる。

[0016] 尚、保護剤に還元作用がある場合においては、還元剤の添加なしに溶媒で金属塩と保護剤とを混合させることによりコロイドを製造することができる。また、溶媒としては、水、メタノール、テトラヒドロフラン、アセトン等を用いることができるが、還元作用を有する溶媒を用いる場合には、還元剤の添加なしにコロイドを製造することができる。

[0017] 第1のコロイド溶液と第2のコロイド溶液との混合比は、金属ナノ粒子の最外層に配位する金属の量に影響を与え、その特性に影響を与える。第2のコロイド溶液との混合量が少なすぎると、実質的に二層構造のものと大差のないものになってしまう。両者の混合比は、第1のコロイド溶液を構成する金属種の組成により変化するが、好ましい混合比(第1コロイド溶液/第2コロイド溶液:金属原子比)は、 $1/0.5 \sim 1/50$ であり、特に好ましいのは、 $1/2 \sim 1/15$ である。

[0018] 本発明に係る金属コロイドの第2の製造方法は、一元系又は二元系金属コロイドを製造し、金属コロイド中の金属ナノ粒子に還元触媒力を付与することを基本とするものである。つまり、前者は、単一の金属コロイドを製造し、金属コロイド中のナノ粒子に還元力を付与した後、これと金属塩溶液とを混合して二元系の金属コロイドを製造し、更に、この二元系金属コロイド中のナノ粒子に還元触媒力を加えたものと、金属塩溶液とを混合して三元系金属コロイドとするものである。また、後者は、二元系金属コロイドを製造し、金属コロイド中のナノ粒子に還元力を付与した後、金属塩溶液とを混合して三元系金属コロイドとするものである。これらの方法では、金属ナノ粒子の還元触媒力を利用することから、金属イオンが容易に金属ナノ粒子表面で還元され所望の形態の金属ナノ粒子を形成させることができる。

[0019] これらの第2の方法の詳細な内容としては、第1の溶媒に第1の金属塩を溶解して溶媒中に第1の金属イオンが分散する溶液を製造し、前記第1の金属イオンを還元して第1のコロイド溶液を製造する工程と、前記第1のコロイド溶液中の第1の金属ナノ粒子に還元力を付与する工程と、第2の溶媒に第2の金属塩を溶解して第2の金属塩溶液を製造し、前記第1の金属ナノ粒子と、前記第2の金属塩溶液とを混合し、第2の金属イオンを還元して二元系コロイド溶液とする工程と、前記二元系コロイド溶液中の第2の金属ナノ粒子に還元力を付与する工程と、第3の溶媒に第3の金属塩を溶解して第3の金属塩溶液を製造し、前記第2の金属ナノ粒子と、前記第3の金属塩溶液とを混合し、第3の金属イオンを還元する工程とからなるものである。

[0020] また、第1の溶媒に二種の金属塩を溶解して溶媒中に二種の金属イオンが分散する第1の金属塩溶液を製造し、第1の金属塩溶液中の二種の金属イオンを還元して二種の金属種からなるコア／シェル構造を有する金属ナノ粒子を含むコロイド溶液を製造する工程と、前記第1のコロイド溶液中の金属ナノ粒子に還元触媒力を付与する工程と、第2の溶媒に前記二種の金属塩とは異なる一種の金属塩を溶解して第2の金属塩溶液を製造し、前記金属ナノ粒子と前記第2の金属塩溶液とを混合し、第2の金属塩溶液中の金属イオンを還元する工程と、からなるものである。

[0021] ここで、製造したコロイド溶液中のナノ粒子に還元力を付与する工程としては、ナノ粒子を水素分子で処理してナノ粒子表面に水素吸着させる方法の他、金属ナノ粒子を還元性化学種或いは還元剤で処理する方法がある。尚、この方法でも金属コロイドを製造する際には、保護剤、還元剤の添加が好ましい。その内容は、上記第1の方法と同様である。

[0022] 本発明に係る第3の製造方法としては、いわゆる同時還元法と称されるものであり、溶媒に異なる三種類の金属塩を溶解して溶媒中に三種の金属イオンが分散する金属塩溶液を製造し、前記三種の金属イオンを還元するものである。

[0023] この第3の方法でも保護剤の添加が好ましく、また、金属イオンの還元のためには還元剤の添加が好ましい。その内容は、上記第1、第2の方法と同様である。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]白金、パラジウム、ロジウム一元系金属コロイドのFT-IRスペクトルである。

[図2]白金／パラジウム二元系金属コロイドのFT-IRスペクトルである。

[図3]白金／パラジウム／ロジウム三元系金属コロイドのFT-IRスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。

[0026] 第1実施形態:本実施形態では、白金／パラジウム二元系金属コロイドとロジウム一元系金属コロイドを製造し、これらを混合することで白金／パラジウム／ロジウム三元系金属コロイドを製造した。

[0027] 白金／パラジウム二元系金属コロイドの製造:PVPを0.5868g(0.66mmol:R=40)採取し、窒素雰囲気下、これに水92cm³を加えて15分間攪拌した。攪拌後、PVP溶液に0.0166Mのヘキサクロ白金(IV)酸(H₂[PtCl₆])水溶液、塩化パラジウム(PdCl₂)水溶液をそれぞれ1.6cm³、6.4cm³加えて30分間攪拌した。そして、これに還元剤としてエタノール100cm³を加えて、水:エタノール=1:1とし、2時間加熱還流してPVP保護-白金／パラジウム二元系金属コロイドを得た。

[0028] 一元系金属コロイドの製造:PVPを0.5868g(0.66mmol:R=40)採取し、窒素雰囲気下、これに水96.6cm³を加えて15分間攪拌した。攪拌後、0.0166Mの塩化ロジウム(III)(RhCl₃)水溶液をそれぞれ3.4cm³加えて30分間攪拌した。そして、これに還元剤としてエタノール100cm³を加えて、水:エタノール=1:1とし、2時間加熱還流してPVP保護-ロジウム単金属コロイドを得た。

[0029] 白金／パラジウム／ロジウム三元系金属コロイドの製造:上記で製造したPVP保護-白金／パラジウム二元系金属コロイド(0.66mM、水:エタノール=1:1)と、PVP保護-ロジウム単金属コロイド(0.66mM、水:エタノール=1:1)とを室温で物理的に混合した。これにより白金／パラジウム二元系金属コロイド中の白金／パラジウムナノ粒子のパラジウム表面にロジウムナノ粒子を配列させて白金／パラジウム／ロジウム三元系金属コロイドを製造することができた。

[0030] 粒子構造の確認:以上のようにして製造した白金／パラジウム／ロジウム三元系金属コロイドの粒子構造を検討した。この検討はFT-IRを用い、三元系コロイドに一酸化炭素を吸着させたときの吸収スペクトルの変化によりその構造を判定した。IR分析用の試料の調製は、各コロイド溶液の溶媒を留去後40℃で減圧乾燥させた後、ジクロ

ロメタンに分散させ、分散液の半分を50mLのシュレンク管に入れて凍結脱気し、一酸化炭素雰囲気暴露した。この凍結脱気、一酸化炭素雰囲気暴露の操作を3回繰り返した後、更に1時間一酸化炭素雰囲気下で攪拌して、これを試料とした。

- [0031] この検討結果を図1～図3に示す。まず、図1は、上記ロジウム一元系金属コロイドの他、本検討のために製造した白金一元系金属コロイド、パラジウム一元系金属コロイドの吸収スペクトルを示す。これらから、白金一元系金属コロイドでは、 2065cm^{-1} 付近に強いリニア吸収ピークが、 1868cm^{-1} 付近に弱いブリッジングピークが観察される。また、パラジウム一元系金属コロイドでは、 2044cm^{-1} 付近と 1924cm^{-1} 付近に強いピークが観察された。更に、ロジウム一元系金属コロイドでは 2065cm^{-1} 付近、 2026cm^{-1} 付近、 1990cm^{-1} 付近、 1891cm^{-1} 付近にピークが観察された。
- [0032] また、図2は、白金／パラジウム二元系金属コロイドに一酸化炭素を吸着させたときの吸収スペクトルを示す。これによると、 1924cm^{-1} 付近にパラジウムに起因すると思われる強いピークが観察され、この結果から、二元系コロイドを構成する粒子がパラジウムが白金を覆うコア／シェル構造を有することが確認された。
- [0033] そして、図3は、本実施形態で製造した三元系コロイドに一酸化炭素を吸着させたときの吸収スペクトルである。図3から、三元系コロイドの吸収ピークは、ロジウム単金属コロイドの添加によりパラジウム由来のピーク(1924cm^{-1} 付近)が消失し、 2065cm^{-1} 付近、 2026cm^{-1} 付近、 1990cm^{-1} 付近、 1891cm^{-1} 付近のロジウム由来のピークが生じている。即ち、このコロイド中のナノ粒子は、最外層がロジウムで構成された三層コア／シェル構造を有している。また、この傾向はロジウムコロイドの混合比が増すほどに顕著となっている。
- [0034] 触媒活性の評価: 本実施形態で製造した三元系コロイドを用いて触媒を調整し、触媒活性の評価を行った。触媒は、製造した金属コロイド溶液0.3mLを18.7mLのエタノールで希釈し、これを 30°C 、1atm、水素雰囲気下で水素を吸収しなくなるまで30分～数時間攪拌することを、触媒分散液の形態で適用した。また、触媒活性の評価は、上記触媒分散液をアクリル酸メチルの水素化反応に供し、その際の水素化触媒活性を検討することにより行なった。詳細には、水素化装置中で、上記触媒分散液19mLに0.5mol/Lのアクリル酸メチルのエタノール溶液1mLを基質として添加

し、エタノール中の金属モル濃度を $10\mu\text{mol/L}$ として、 30°C 、常圧下で反応させた。測定は水素化反応が終息するまで行った。水素化触媒活性の評価は、水素化反応で水素ガス消費量を測定してこれをグラフ上にプロットし、最小二乗法で初速度を求め、金属 1mol が単位時間あたり何 mol の水素分子を消費したかを計算することにより行った。その結果を表1に示す。表1では、比較のため二元系、単元系コロイドにより調製した触媒についての検討結果も示している。

[0035] [表1]

	水素化触媒活性 ($\text{mol-H}_2\cdot\text{mol-M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
Pt/Pd/Rh 三元系コロイド	22.5
Pt/Pd 二元系コロイド	14.0
Pt 一元系コロイド	1.3
Pd 一元系コロイド	7.8
Rh 一元系コロイド	8.8

[0036] この表1から、本実施形態に係る三元系コロイドにより調製された触媒は、今回評価した触媒の中で最も触媒活性が高く、単元系コロイドの約2.5～17倍、二元系コロイドの約1.5倍と良好な活性を有することが確認された。

[0037] また、単位表面積当たりの活性を算出したところ以下のような結果を得た。

[0038] [表2]

	水素化触媒活性 ($\text{mol-H}_2 \cdot \text{m-M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
Pt/Pd/Rh 三元系コロイド	23.7
Pt/Pd 二元系コロイド	14.7
Pt 一元系コロイド	1.2
Pd 一元系コロイド	8.0
Rh 一元系コロイド	8.5

[0039] 表2からわかるように、本実施形態で製造した三元系コロイドを基に製造した触媒は、活性が最も高く、粒径に依存することなく高い活性を示すものであることが確認された。

[0040] 第2実施形態: 本実施形態では、本願第2の方法、即ち、還元力を有する二元系金属コロイドと、金属塩溶液とを混合することにより三元系金属コロイドを製造した。PV P2. 9340g採取し、エチレングリコール 100cm^3 を加え20分間攪拌した。そして、これに 0.0166M のヘキサクロロ白金(IV)酸水溶液を 7.2cm^3 加え、pHを10に調整し、窒素雰囲気下、 190°C で3時間加熱還流した。その後、ウルトラフィルターでろ過し、 40°C で真空乾燥した。

[0041] 以上の方法で採取した白金ナノ粒子を、水、エタノール、エチレングリコールの混合溶液(水:エタノール:エチレングリコール=1:1:1) 150cm^3 に分散させて水素雰囲気下とすることで、ナノ粒子に水素吸着させた。そして、この混合溶液に 0.0166M の塩化パラジウム水溶液 100cm^3 を4〜6時間かけて滴下し、滴下後8時間攪拌した後ウルトラフィルターで濾過して、 40°C で真空乾燥し、白金/パラジウム二元系ナノ粒子を得た。

[0042] そして、この白金/パラジウム二元系ナノ粒子を、上記と同様の水、エタノール、エチレングリコールの混合溶液 150cm^3 に分散させた後、水素雰囲気下とすることで、

ナノ粒子に水素吸着させ、更に、0.0386Mの塩化ロジウム水溶液100cm³を4〜6時間かけて滴下し、滴下後8時間攪拌した後ウルトラフィルターで濾過して、40℃で真空乾燥した。最後に、乾燥後の粉末にミス、エタノールを1:1となるように添加し、白金／パラジウム／ロジウム三元系コロイド溶液を得た。

[0043] 第3実施形態: 本実施形態では、本願第3の方法、即ち同時還元法により三元系金属コロイドを製造した。PVPを0.5868g (0.66mmol: R=40) 採取し、窒素雰囲気下、これに水92.5cm³を加えて15分間攪拌した。攪拌後、PVP溶液に0.0166Mのヘキサクロロ白金(IV)酸水溶液、塩化パラジウム水溶液、塩化ロジウム溶液をそれぞれ5.8cm³、1.4cm³、0.3cm³加えて30分間攪拌した。そして、これに還元剤としてエタノール100cm³を加えて、水:エタノール=1:1とし、2時間加熱還流してPVP保護-白金／パラジウム／ロジウム三元系金属コロイドを得た。

[0044] 以上の第2, 3実施形態で製造した白金／パラジウム／ロジウム三元系金属コロイドにつき、コロイド中のナノ粒子の構造を第1実施形態と同様にFT-IRにて検討した所、第1実施形態とほぼ同様の結果が得られたが、触媒活性は第1実施形態のものよりはやや低い結果が得られた。

請求の範囲

- [1] 異なる三種の金属種からなり、三層コア／シェル構造を有する金属ナノ粒子を含んでなる三元系金属コロイド。
- [2] 金属種は、白金、パラジウム、銀、金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、インジウムのいずれかである請求項1記載の三元系金属コロイド。
- [3] 金属ナノ粒子が保護剤により保護されている請求項1又は請求項2記載の三元系金属コロイド。
- [4] 保護剤は、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ(アクリル酸ナトリウム)、ポリエチレングリコール、又は、これらを含む共重合体である請求項1〜請求項3記載の三元系金属コロイド。
- [5] 請求項1〜請求項4記載の三元系金属コロイドの製造方法であって、
第1の溶媒に二種の金属塩を溶解して溶媒中に二種の金属イオンが分散する第1の金属塩溶液を製造し、第1の金属塩溶液中の二種の金属イオンを還元して二種の金属種からなるコア／シェル構造を有する金属ナノ粒子を含む第1のコロイド溶液を製造する工程と、
第2の溶媒に前記二種の金属塩とは異なる一種の金属塩を溶解して、前記一種の金属イオンを還元してナノ粒子として第2のコロイド溶液を製造する工程と、
前記第1のコロイド溶液と前記第2のコロイド溶液とを混合する工程と、
からなる三元系金属コロイドの製造方法。
- [6] 第1及び第2のコロイド溶液を製造する際に、金属塩と共に保護剤を添加する請求項5記載の三元系金属コロイドの製造方法。
- [7] 保護剤は、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ(アクリル酸ナトリウム)、ポリエチレングリコール、又は、これらを含む共重合体である請求項6記載の三元系金属コロイドの製造方法。
- [8] 第1及び第2のコロイド溶液を製造する際の金属イオンの還元を、還元剤を添加することにより行う請求項5〜請求項7記載の三元系金属コロイドの製造方法。
- [9] 還元剤は、水素、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、アルコール、クエン

酸、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジエチルアミノボロン、ホルムアルデヒド、可視光、紫外光、 γ 線、超音波である請求項5ー請求項8記載の三元系金属コロイドの製造方法。

[10] 請求項1ー請求項4記載の三元系金属コロイドの製造方法であって、

第1の溶媒に第1の金属塩を溶解して溶媒中に第1の金属イオンが分散する溶液を製造し、前記第1の金属イオンを還元して第1のコロイド溶液を製造する工程と、

前記第1のコロイド溶液中の第1の金属ナノ粒子に還元触媒力を付与する工程と、

第2の溶媒に第2の金属塩を溶解して第2の金属塩溶液を製造し、前記第1の金属ナノ粒子と、前記第2の金属塩溶液とを混合し、第2の金属イオンを還元して二元系コロイド溶液とする工程と、

前記二元系コロイド溶液中の第2の金属ナノ粒子に還元触媒力を付与する工程と、

第3の溶媒に第3の金属塩を溶解して第3の金属塩溶液を製造し、前記第2の金属ナノ粒子と、前記第3の金属塩溶液とを混合し、第3の金属イオンを還元する工程と、
からなる三元系金属コロイドの製造方法。

[11] 請求項1ー請求項4記載の三元系金属コロイドの製造方法であって、

第1の溶媒に二種の金属塩を溶解して溶媒中に二種の金属イオンが分散する第1の金属塩溶液を製造し、前記第1の金属塩溶液中の二種の金属イオンを還元して二種の金属種からなるコア／シェル構造を有する金属ナノ粒子を含むコロイド溶液を製造する工程と、

前記第1のコロイド溶液中の金属ナノ粒子に還元触媒力を付与する工程と、

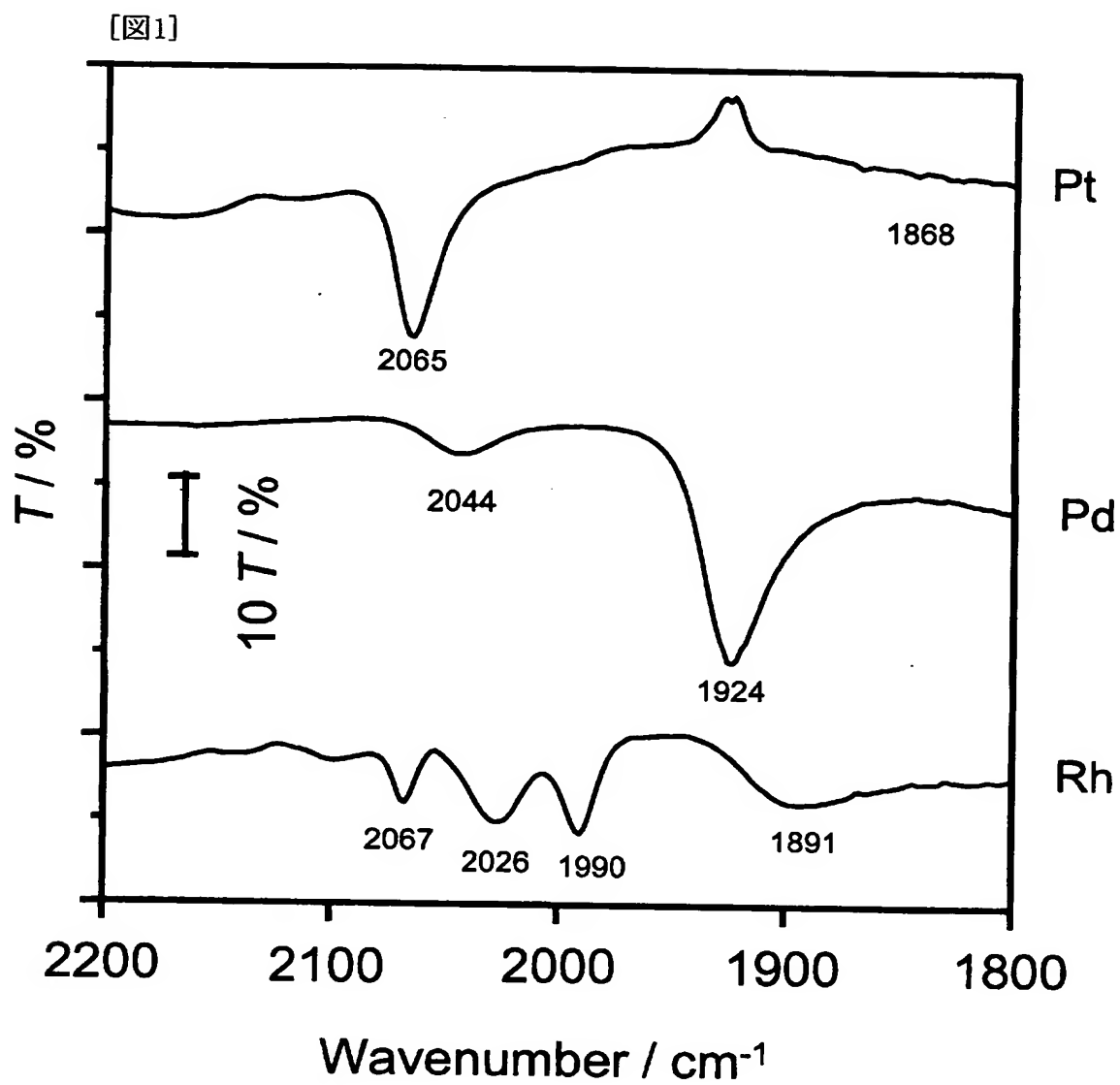
第2の溶媒に前記二種の金属塩とは異なる一種の金属塩を溶解して第2の金属塩溶液を製造し、前記金属ナノ粒子と前記第2の金属塩溶液とを混合し、第2の金属塩溶液中の金属イオンを還元する工程と、

からなる三元系金属コロイドの製造方法。

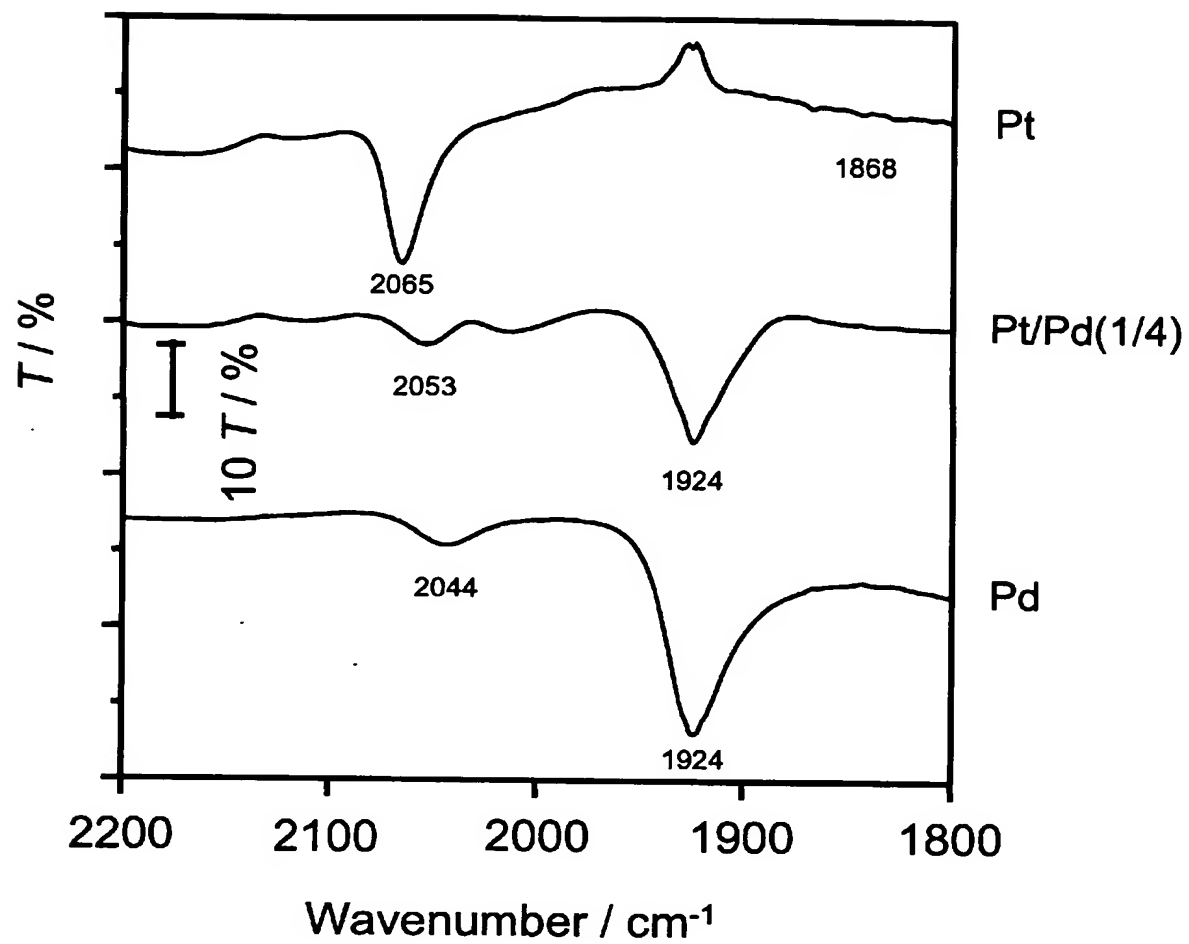
[12] 金属ナノ粒子に還元触媒力を付与する工程は、金属ナノ粒子に水素を吸着させるものである請求項10又は請求項11記載の三元系金属コロイドの製造方法。

[13] 溶液に還元剤を添加することにより、金属塩溶液中の金属イオンを還元する請求項11又は請求項12記載の三元系金属コロイドの製造方法。

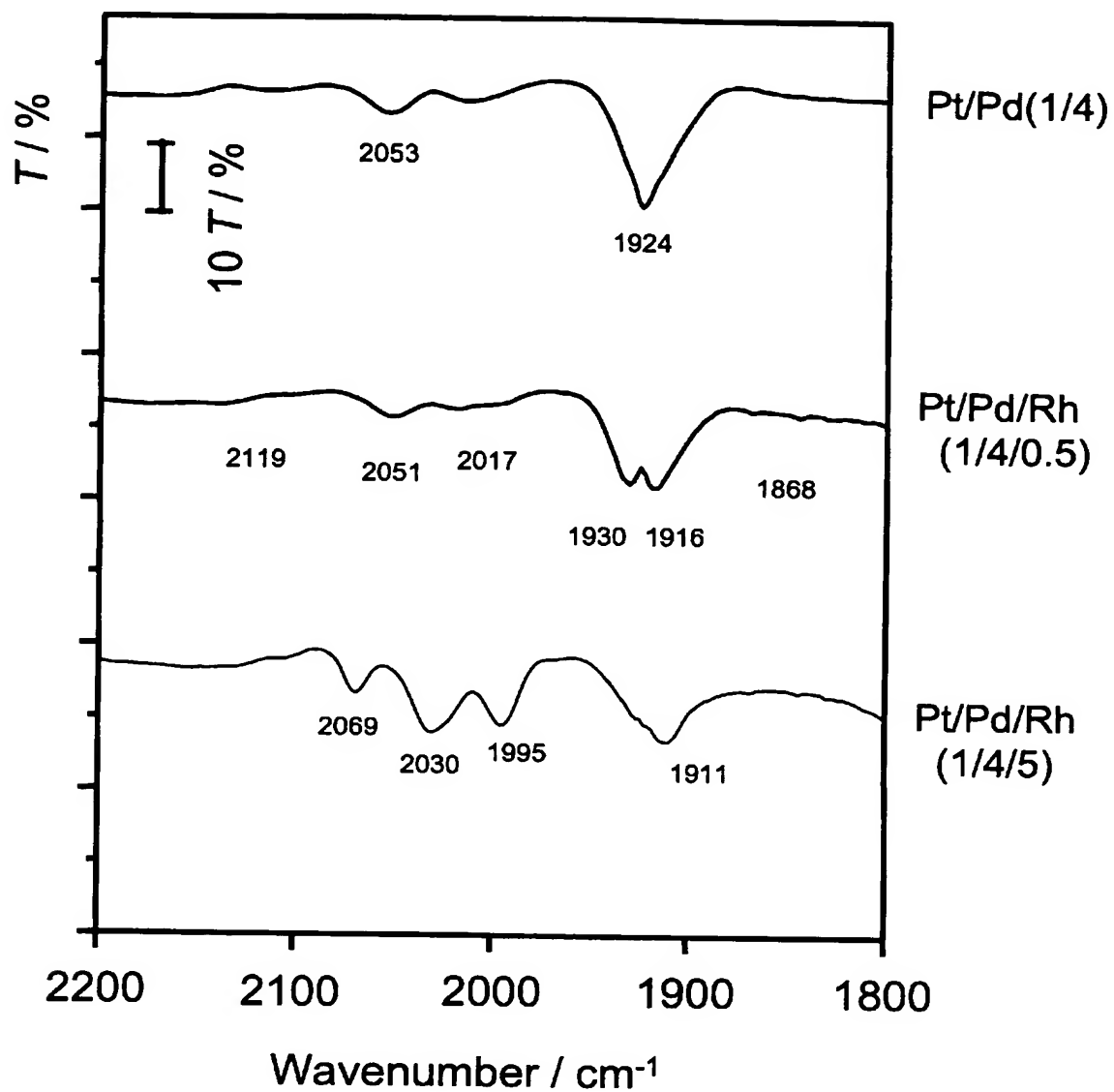
- [14] 還元剤は、水素、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、アルコール、クエン酸、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジエチルアミノボロン、ホルムアルデヒド、可視光、紫外光、 γ 線、超音波である請求項13記載の三元系金属コロイドの製造方法。
- [15] 請求項1ー請求項4記載の三元系金属コロイドの製造方法であって、
溶媒に異なる三種類の金属塩を溶解して溶媒中に三種の金属イオンが分散する金属塩溶液を製造し、
前記三種の金属イオンを還元する三元系金属コロイドの製造方法。
- [16] 溶液に還元剤を添加することにより、金属イオンを還元する請求項15記載の三元系金属コロイドの製造方法。
- [17] 還元剤は、水素、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、アルコール、クエン酸、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジエチルアミノボロン、ホルムアルデヒド、可視光、紫外光、 γ 線、超音波である請求項16記載の三元系金属コロイドの製造方法。
- [18] 溶液を製造する際に金属塩と共に保護剤を添加する請求項15ー請求項17記載の三元系金属コロイドの製造方法。
- [19] 保護剤は、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ(アクリル酸ナトリウム)、ポリエチレングリコール、又は、これらを含む共重合体である請求項18記載の三元系金属コロイドの製造方法。



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F9/24, B22F1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F9/00-9/30, B22F1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-241107 A (Shizuko SATO), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1, 2
Y		1-9, 15-19
A		10-14
Y	JP 2002-060805 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 28 February, 2002 (28.02.02), Claims; Par. No. [0002] (Family: none)	1-9, 15-19
A		10-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 August, 2004 (06.08.04)

Date of mailing of the international search report

24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005965

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to claims 1-2, 3-4, 5-9, 10-14, 15-19 is a three-element metal colloid containing metal nanoparticles which are composed of three different metal species and have a three-layer core/shell structure.

The international search, however, has revealed that this colloid is not novel since it is disclosed in document JP 11-241107 A (Shizuko SATO), 7 September, 1999 (07.09.99), the claims and paragraphs 0002 and 0010.

Consequently, the common technical feature (the above-mentioned colloid) is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since this colloid makes no contribution over the prior art.

(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005965

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

It is therefore obvious that claims 1-2, 3-4, 5-9, 10-14, 15-19 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/24, B22F1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F9/00-9/30, B22F1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 11-241107 A (佐藤志津子) 1999.09.07, 特許 請求の範囲、第0010段落 (ファミリーなし)	1, 2 1-9, 15-19 10-14
Y A	JP 2002-060805 A (ケミプロ化成株式会社) 2002.0 2.28, 特許請求の範囲、第0002段落 (ファミリーなし)	1-9, 15-19 10-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.08.2004

国際調査報告の発送日

24.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 米田 健志

4K 8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1~2, 3~4, 5~9, 10~14, 15~19に共通の事項は、異なる三種の金属種からなり三層コア/シェル構造を有する金属ナノ粒子を含んでなる三元系金属コロイドである。しかしながら、調査の結果、このコロイドは、文献JP 11-241107 A (佐藤志津子) 1999.09.07, 特許請求の範囲、第0002段落、第0010段落に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、このコロイドは先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項 (上記コロイド) は特別な技術的特徴ではない。

よって、請求の範囲1~2, 3~4, 5~9, 10~14, 15~19は互いに発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。